

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-222865

(43) 公開日 平成4年(1992)8月12日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 81/02	LRG	7167-4 J		
C 0 8 K 5/54				
7/14				

審査請求 未請求 請求項の数17(全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-37587	(71) 出願人	590000499 フィリップス・ペトロリウム・カンパニー PHILLIPS PETROLEUM COMPANY アメリカ合衆国オクラホマ州パートルズヴ イル (番地なし)
(22) 出願日	平成3年(1991)3月4日	(72) 発明者	デーヴィッド・アンドリユー・ソールズ アメリカ合衆国オクラホマ州74006, パー トルズヴィル, メイ・レーン 1207
(31) 優先権主張番号	4 9 5 1 7 3	(72) 発明者	ロイ・フランクリン・ライト アメリカ合衆国オクラホマ州74006, パー トルズヴィル, サウスビュー 2076
(32) 優先日	1990年3月19日	(74) 代理人	弁理士 湯浅 恭三 (外4名)
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

(54) 【発明の名称】 ガラス強化ポリ (アリーレンスルフィド) 組成物

(57) 【要約】

【目的】 改質した横引張強さ等の改善された特性を有するガラス強化ポリ (アリーレンスルフィド) 複合材料を提供する。

【構成】 連続、ガラス繊維織物又はガラス繊維不織布を一定のシランに含浸させてから、引抜成形又は圧縮成形を使用して、強化熱可塑性複合材料を製造するのに使用する。連続、ガラス繊維織物又はガラス繊維不織布強化複合材料を、連続、ガラス繊維織物又はガラス繊維不織布と一定のシラン及び熱可塑性マトリックス材料とを同時に合わせ、引抜成形又は圧縮成形を使用しても製造する。

1

【特許請求の範囲】

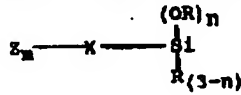
【請求項1】 (a) ポリ (アリーレンスルフィド)

(b) 少なくとも一種のエポキシシラン及び

(c) 連続ガラス繊維

を含むガラス強化ポリ (アリーレンスルフィド) 組成物。

【請求項2】 前記エポキシシランが、式：



(式中、Zは



又は



であり、Xは炭素原子1〜約15個を有する線状若しくは分枝鎖状アルキレン、アリーレン又はアリールアルキレン炭化水素基であり、Rは炭素原子1〜約8個を有する炭化水素基であり、mは少なくとも1の整数であり、そして、nは1〜3の整数である。)を有する請求項1記載の組成物。

【請求項3】 (b) 成分が前記式の範囲内の複数のシランである請求項2記載の組成物。

【請求項4】 (a) 成分の量が前記組成物の重量を基準に約20〜約90重量%の範囲であり、前記(b)成分が前記連続ガラス繊維の重量を基準に約0.05〜約5重量%の範囲であり、そして、(c)成分が前記組成物の総重量を基準に約80〜約10重量%の範囲である、請求項1〜3のいずれかの項に記載の組成物。

【請求項5】 ポリ (アリーレンスルフィド) がポリ (フェニレンスルフィド) である請求項1〜4のいずれかの項に記載の組成物。

【請求項6】 ポリ (アリーレンスルフィド) がポリ (フェニレンスルフィドスルホン) である請求項1〜4のいずれかの項に記載の組成物。

【請求項7】 (a) 連続ガラス繊維を、ポリ (アリーレンスルフィド) と少なくとも一種のエポキシシランとの混合物を含有するスラリーに通過させ前記ガラス繊維に含浸させ、そして

(b) 含浸させたガラス繊維を加熱し且つ造形することからなる、連続ガラス繊維強化熱可塑性複合材料の製造法。

【請求項8】 (a) 連続ガラス繊維を少なくとも一種のエポキシシランで含浸させ、

(b) その後前記連続ガラス繊維をポリ (アリーレンスルフィド) で含浸させ

2

、(c) 前記含浸させた連続ガラス繊維を加熱し且つ造形することからなる、連続ガラス繊維強化熱可塑性複合材料の製造法。

【請求項9】 (a) ガラス繊維織物を少なくとも一種のシランで含浸させ、そして

(b) その後一枚以上の前記ガラス繊維織物をポリ (アリーレンスルフィド) と圧縮成形させることからなる、ガラス繊維強化熱可塑性複合材料の製造法。

【請求項10】 一枚以上のガラス繊維織物をポリ (アリーレンスルフィド) と少なくとも一種のエポキシシランとの混合物と積層することからなる、ガラス繊維強化熱可塑性複合材料の製造法。

【請求項11】 (a) ガラス不織布を少なくとも一種のシランで含浸させ、そして

(b) 一層以上の前記含浸させたガラス不織布をポリ (アリーレンスルフィド) と圧縮成形することからなるガラス強化熱可塑性複合材料の製造法。

【請求項12】 一層以上のガラス不織布をポリ (アリーレンスルフィド) と少なくとも一種のシランとの混合物と圧縮成形することからなる、ガラス強化熱可塑性複合材料の製造法。

【請求項13】 前記混合物が前記複合材料の重量を基準に約20〜約60重量%のポリ (アリーレンスルフィド) 及び約40〜約80重量%のガラス、並びに前記ガラスの重量を基準に約0.05〜約5重量%の前記シランを有する、請求項10又は12記載の方法。

【請求項14】 前記ガラスファブリックを前記シランで含浸させる前又は前記混合物と圧縮成形する前に前記ガラスファブリックから残存する総ての有機物を焼却する、請求項9〜13のいずれかの項に記載の方法。

【請求項15】 ガラス繊維又はファブリックを請求項2〜6のいずれかの項に記載の組成物の成分で処理する、請求項7〜14のいずれかの項に記載の方法。

【請求項16】 ガラス繊維織物又はガラス不織布及び請求項1〜6のいずれかの項に記載の組成物を含むガラス繊維織物強化複合材料。

【請求項17】 前記複合材料が、前記複合材料の総重量を基準に約20〜約60重量%のポリ (アリーレンスルフィド) 及び約80〜約40重量%のガラス繊維、並びに前記ガラス繊維の重量を基準に約0.05〜約5重量%の前記シランである、請求項16記載の複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、繊維で強化した熱可塑性材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 引抜法による一方向ガラス繊維強化ポリ (アリーレンスルフィド) 樹脂の熱可塑性材料の製造については開示されている。例えば、米国特許第4,680,224号明細書を参照されたい。連続フィラメント

3

の少なくとも一本の繊維ストランドと、粉末状又はスラリー状のポリ（アリーレンスルフィド）樹脂とを接触させる。次いで、含浸させた一本又はそれ以上のストランドを、温度を制御したダイに通過させて引張り、例えば、テープ、ロッド又はシート状でありうる複合材料を製造する。

【0003】この方法で製造したガラス繊維強化プレブレグテープは、構造部材、航空部品、ドクターブレード等のような用途に有用である。

【0004】ガラス強化ポリ（フェニレンスルフィド）組成物にエポキシシランは使用されてきたが、連続方向繊維強化ポリ（フェニレンスルフィド）に対しては使用されてなく、プレブレグテープの横引張り強さを改質する目的に向けられていない。

【0005】幾つかの用途に対して連続繊維強化熱可塑性プレブレグテープは、改質した横引張り強さ、改質した繊維／樹脂粘着性及び微小亀裂を引き起こす応力に対する抵抗性を持つと一層有用である。多方向に高い荷重を受ける、繊維強化熱可塑性複合材料でつくられた構造部材には、とりわけ、良好な横引張り強さ特性を持つ構成材料であることが要求される。

【0006】積層法により、ポリ（アリーレンスルフィド）樹脂で含浸させたガラス繊維織物を製造することが当業界で知られている。これらの材料は構造部材や航空部品のような用途に使用されている。これらの材料は、改質した加水分解安定性から、及び／又はより良好な中心層強度についての改質した横引張り強さからでも、また微小亀裂を引き起こす応力の軽減からでもまた利点を生じうる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、連続したガラス繊維織物又は連続したガラス繊維不織布を一種以上のシランで含浸させ、繊維強化熱可塑性材料に使用するための繊維を得る方法を提供する。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の一実施態様では、連続ガラスフィラメントをポリ（アリーレンスルフィド）とエポキシシランとの混合物に接触させ、次いでポリ（アリーレンスルフィド）を溶融させて複合材料を形成することにより、ガラス繊維強化ポリ（アリーレンスルフィド）プレブレグテープを製造する。

【0009】本発明の別の実施態様では、ガラス繊維織物をポリ（アリーレンスルフィド）とシランとの組成物で含浸させる。

【0010】本発明の更に別の実施態様では、ガラス不織布をポリ（アリーレンスルフィド）とシランとの組成物で含浸させる。

【0011】本発明で製造した複合材料は、横引張り強さ及び／又は改質した加水分解安定性により測って、樹脂のガラスへの粘着性を改良する。良好な横引張り強さを有

4

するかかる材料は微小亀裂の量も減少させる。

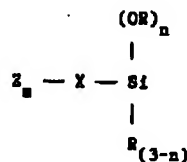
【0012】本発明の複合材料を製造するのに有用であるポリ（アリーレンスルフィド）樹脂の例には、1967年11月21日にエドモンズ及びヒルに対して発行された米国特許第3,354,129号明細書に記載されているようなもの、並びに1977年11月11日にキャンベルに対して発行された米国特許第3,919,177号明細書に記載されているようなものがあり、これらの開示を本明細書に含める。現在のところ好適なポリマーはポリ（フェニレンスルフィド）である。

【0013】ポリ（アリーレンスルフィド）という用語には、ホモポリマー及び通常は固体のアリーレンスルフィドコポリマー、ターポリマー等が包含され、少なくとも約150℃、より好ましくは約200℃～約400℃の融点又は軟化点を有する。ポリ（アリーレンスルフィド）材料のその他の例には、ポリ（4,4'-ビフェニレンスルフィド）、ポリ（2,4-トリレンスルフィド）並びにパラジクロロベンゼン、2,4-ジクロロトルエン及び硫化ナトリウムから得られるコポリマー等がある。

【0014】ポリ（フェニレンスルフィド）という用語には、ホモポリマー並びにポリマー鎖のアリール基にオルト、メタ及び／又はパラフェニレン結合を含むコポリマーを包含する。これらの材料のアリール置換誘導体も含まれる。ポリ（アリーレンスルフィドスルホン）、ポリ（アリーレンスルフィドケトン）及びポリ（アリーレンスルフィドジケトン）も含まれる。

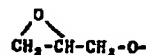
【0015】本発明の複合材料を製造するのに有用であるエポキシシランには、式：

【0016】



【0017】（式中、Zは

【0018】



【0019】又は

【0020】



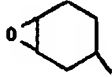
【0021】であり、Xは炭素原子1～約15個を有する線状若しくは分枝鎖状アルキレン、アリーレン又はアリールアルキレン炭化水素基であり、Rは炭素原子1～約8個を有する炭化水素基であり、mは少なくとも1の整数であり、そして、nは1～3の整数である。）の範囲内のエポキシシランである。

5

【0022】上式でR基の一つが塩素であってもよい。通常、2個の異なるR基は同一でない。現在のところ、上式の範囲内でnが3に等しい場合のエポキシシランが好適である。

【0023】Zが

【0024】



【0025】のとき、加水分解安定性が改良されること10が観察されている。

【0026】特に好適なエポキシシランの例には、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、[2-(3, 4-エポキシ-4-メチルシクロヘキシル)プロピル]-メチルジエトキシシラン、ペター (3, 4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及びこれらのエポキシシランの混合物がある。最適のエポキシシランは、ユニオン・カーバイド・コーポレーション20からUCARSIL (商標) TC-100オルガノシリコンケミカルという販売名で市販されている3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランと、同じくユニオン・カーバイド・コーポレーションからA-186という販売名で市販されているペター (3, 4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリメトキシシランである。

【0027】引抜処理繊維強化熱可塑性材料本発明の方法により製造される改質されたガラス強化熱可塑性ポリマーは、従来のものを越えた改良点を示す多くの特徴を有し、これらには繊維の配向方向に対して横方向の材料30の改質された引張特性がある。更に、実質的に微小亀裂を排除する。

【0028】本発明の引抜処理繊維強化熱可塑性材の態様は、基本的に、ポリ (アリーレンスルフィド) 樹脂、強化用ガラス材料及び少なくとも一種のエポキシシランから構成される。

【0029】現在のところ好適な組成物は、約1~約800g/10分の範囲のメルトフローを有する実質的に線状のポリ (フェニレンスルフィド)、一方向に配列されている連続ガラス繊維強化材、及びガラスの重量を基準に約0.05~約5重量%、より好適には約0.25~約1.0重量%のシラン成分からなり、改質された横引張強さを有する。

【0030】しかし、本発明の範囲はより広い範囲を含み、横引張強さを増加させ、樹脂の繊維に対する粘着性を改良し、或は得られた組成物の加水分解安定性を改良するのに足る量のシランを使用することのみを要求する。

【0031】ポリ (アリーレンスルフィド) 樹脂は、引抜処理済複合材料中に、組成物の約20~約90重量%50

6

の範囲、好ましくは約25~約60重量%の範囲、最も好ましくは約25~約35重量%の範囲の量で存在する。

【0032】ガラス強化材は、引抜処理済複合材料中に、全組成物の約80~約10重量%の範囲、好ましくは約40~約75重量%の範囲、最も好ましくは約65~約75重量%の範囲の量で存在する。

【0033】シングルエンドローピングの連続一方向配列ガラス繊維は適切な強化用材料である。このガラス繊維は市販されている。例には、CertaInteed70Cサイジング処理済Eガラス及びCertaInteed70D-11があり、現在のところ後者が好ましい。しかし、本発明に有用な繊維はシングルエンドローピングに限定されないで、慣用的なローピングや集成ローピングであってもよい。また、これらの例は本発明に有用と思われる繊維の直径に束縛されると解釈すべきでない。

【0034】本発明の一方向繊維強化熱可塑性材料の製造方法は、

(1) 連続ガラス繊維を選択した一種以上のシランで処理し、その後

、(2) ガラス繊維を、熱可塑性マトリックス材料を含浸させる、スプレー、スラリー又はその他の手段に通し、

(3) 処理し含浸させたガラス繊維をオープンに通過させ、

(4) 加熱したダイ中で最終的な複合材料の形状にする各工程の一部又は全部からなる。

【0035】本発明の一方向繊維強化熱可塑性材料の別の製造方法は、

(1) 熱可塑性樹脂、選択した一種以上のシランそして必要に応じて任意のその他の添加剤からなるスラリー又はエマルジョンを調製し、その後、

(2) 連続ガラス繊維を工程(1)のスラリーに通過させ、

(3) 処理し含浸させたガラス繊維をオープンに通過させ、

(4) 加熱したダイ中で最終的な複合材料の形状にする各工程の一部又は全部からなる。

【0036】これらの二種類の各方法では、繊維の熱可塑性材料での含浸は室温で行う。処理し含浸させた繊維はそれらを乾燥させるのに足る熱にさらし、その後、熱ダイ中を通過させる。このダイ中で、繊維を少なくともポリ (アリーレンスルフィド) の融点に加熱する。ライン速度、従って各温度における時間は、使用するポリマー及び引抜製品の大きさのような因子により変動する。

【0037】ガラス繊維強化熱可塑性材料

本発明の別の実施態様は、(a) 本発明のガラス繊維強化熱可塑性材料の製造のための改質したシラン含浸

繊維の製造法、(b) (a) で得られたガラスを使用し  
てのガラス繊維繊維強化熱可塑性材料の製造法、及び  
(c) 樹脂及び一種以上のエポキシシランを含有するエ  
マルジョンの使用によるガラス繊維繊維強化熱可塑性材  
料の製造法を提供する。

【0038】本発明のガラス繊維繊維強化熱可塑性複合材料  
の一製造法は、(1) ガラス繊維繊維上の有機物質を焼  
却する、(2) ガラス繊維繊維を選択した一種以上のシ  
ランで、溶媒液若しくはスラリー液を伴うか又は伴わ  
ないで浸漬若しくはスプレーによるような公知の方法によ  
り含浸させる、そして(3) 処理したガラス繊維を選択  
した熱可塑性材料と圧縮成形して積層体を製造する、各  
工程の必要に応じた一部又は全部からなる。

【0039】更に、圧縮成形又は積層処理により、熱可  
塑性材料とガラス繊維繊維の組み合わせる前に、まず、  
選択した一種以上のエポキシシランを選択した熱可塑性  
材料と合わせてもよい。

【0040】また、熱可塑性材料、ガラス繊維繊維及び  
シランを、例えば、熱可塑性材料とエポキシシランとの  
混合物をガラス繊維繊維へ適用する工程を含む、引拔法  
を使用して結合させてもよい。

【0041】上述したエポキシシランは本発明の含浸済  
ガラス繊維繊維を製造するのに適している。本発明に有  
用なガラス繊維繊維は、平織若しくは朱子織ガラス繊維  
繊維のような用途に使用されるもの又は利用できるもの  
である。

【0042】上述のポリ(アリーレンスルフィド)樹脂  
は、ガラス繊維繊維強化熱可塑性複合材料を製造するた  
めのスラリー、エマルジョン又は混合物の製造に使用す  
るのに適している。

【0043】本発明のガラス繊維繊維強化熱可塑性複合  
材料は、約20～約60重量%のポリ(アリーレンスル  
フィド)樹脂、好ましくは約30～約50重量%のポリ  
(アリーレンスルフィド)樹脂、最も好ましくは約35  
～約45重量%のポリ(アリーレンスルフィド)樹脂；  
約40～約80重量%のガラス繊維、好ましくは約50  
～約70重量%のガラス繊維、最も好ましくは約55～  
約65重量%のガラス繊維；そしてガラスの重量を基準  
に約0.05～約5重量%のシラン、より好ましくは約  
0.25～約1重量%のシラン、最も好ましくは約0.  
25～約0.5重量%のシランである。

#### 【0044】ガラス不織布強化熱可塑性材料

本発明では、ガラス不織布もガラス繊維強化熱可塑性複  
合材料を製造するのに使用してもよい。ガラス不織布を  
圧縮成形又は積層処理に使用してガラス繊維強化熱可塑  
性複合材料を形成してもよい。ガラス繊維を選択した一  
種以上のシランで含浸させてから、ガラス繊維を圧縮成  
形又は積層処理して複合材料を形成してもよい。又は、  
選択した一種以上のエポキシシランを熱可塑性樹脂と合  
わせ、その後シラン/樹脂混合物を不織ガラス繊維強化

熱可塑性複合材料を形成するのに使用してもよい。

【0045】ガラス不織布強化熱可塑性複合材料は、熱  
可塑性樹脂対ガラス繊維の比並びに熱可塑性材料、シラ  
ン及びガラス繊維の重量%を、上述したガラス繊維繊維  
強化熱可塑性材料のそれらと同じにすることができる。

#### 【0046】

##### 【実施例】実施例1

本実施例は、一方向連続ガラス繊維強化ポリ(フェニ  
レンスルフィド)の製造及び特性を示す。下記の表1に挙  
げた化合物4は、本発明のシランを添加しないで製した  
集成ガラスロービングと、本発明で使用するポリ(フェ  
ニレンスルフィド)の特性及び製造といくらか異なるポ  
リ(フェニレンスルフィド)とから製した従来の市販等  
級の一方連続ガラス強化ポリ(フェニレンスルフィド)  
である。本実施例では、化合物4は、本発明の研究  
がなされた時点の「最先端の技術水準」を表すものであ  
る。

【0047】上述した化合物4を除いて、下記の表に列  
挙した総ての化合物は、米国特許第4,680,224  
号明細書に開示されている技法を使用して製造した(こ  
の米国特許明細書を本明細書に含める)。ここで、スラ  
リー浴中にカーテン噴霧器を備え、ガラスが濡れる点に  
おいて方向修正する棒を回転させるように修正した。同  
様に、化合物4を除く総てが、CertaInteed  
70-Cサイジング処理済Eガラスの直径20ミクロ  
ン、250降伏(yield)又は直径14ミクロン、  
450(yield)のものを使用して製造した。最終  
的に、化合物4を除く総てが、スラリー浴中で0.5重  
量% (表1について)又は指示した量の指示したシラン  
(スラリー浴中の水の重量を基準に)を使用し、そして  
約50～150g/10分のメルトフロー(ASTM  
D1238-79、手順B、条件315/5.0、この  
試験法に記載されている最短6分の予備加熱時間を5分  
使用するように修正)をもつポリ(フェニレンスルフィ  
ド)を使用して製造した。米国特許第3,919,17  
7号、同第4,801,664号及び/又は同4,41  
5,729号各明細書に開示されている技法を、試験用  
のポリ(フェニレンスルフィド)の製造に使用した。再  
度、比較を妥当なものにするために、ポリ(フェニレン  
スルフィド)の1ロットのみ(同じメルトフローで同じ  
製造法)を下表の比較試験内で使用した。

【0048】上で詳細に記載した通りに製造した一方  
向プレグテープ複合材料を、加熱した段プレスを使用  
して積層体に圧縮成形することにより試験標本に変え  
た。横引強さ試験用には、積層体の10インチ×10  
インチ方向板をダイヤモンドブレードをもつ水冷のこ  
ぎりを使用して適切なASTM試験標本に切断した。成  
形条件は、625°Fで10分の接触させ、上記プレス  
を開閉して40、80及び120psiに昇圧し、15  
0psiで20分、そして圧力をかけないで400°F

で2時間放置する工程を含んだ。

【0049】下記の表1のデータは、複合材料の製造中にスラリー浴中に異なるシランを使用して得られた複合材料の横引張強さの影響を示す。データは、スラリー浴にシランを使用しなかったときの、ガラス繊維の種類のような他の因子が複合材料（複合材料1）の強化に寄与することも示す（挙げた市販品である複合材料4よりも横引張強さが優れている。）。

【0050】しかし、表1のデータから見いだされる最\*

表 1

\*も著しい効果は、複合材料製造中にスラリー浴にエポキシシランを使用して製造した製品の横引張強さが顕著に優れていることである。表1のデータが示すように、TC-100シランを使用して製造した製品は、シランを使用しないで製造した製品の殆ど3倍の横引張強さを示し、従来の市販等級の一方向ガラス繊維強化ポリフェニレンスルフィドの約6倍の横引張強さを示す。

【0051】

フラッシュ処理をし、空気硬化させた樹脂の  
横引張強さにおけるシランの影響

化合物	シラン	横引張強さ (k s i)
1	無	3.4
2	A-186*	7.0
3	TC-100*	9.1
4 (市販製品)		1.5

【0052】 ユニオン・カーバイドから市販されている、ペーター（3，4-エポキシシクロヘキシル）-エチルトリメトキシシラン ユニオン・カーバイドから市販されている、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン。

【0053】例証の目的で本発明を詳細に記載したが、それにより限定的に解釈すべきでない。この特許は本発明の精神と範囲内の総ての変更及び修正を含むことを目的としている。

PAT-NO: JP404222865A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04222865 A

TITLE: GLASS REINFORCED POLY (ARYLENESULFIDE) RESINS

----- KWIC -----

CONSTITUTION: A continuous glass fiber fabric or glass fiber nonwoven fabric is impregnated with a prescribed silane to be used in the production of a reinforced thermoplastic composite material by using pultrusion or compression molding. The continuous glass fiber fabric or glass fiber nonwoven fabric-reinforced composite material is produced by simultaneously combining the continuous glass fiber or glass fiber nonwoven fabric, the prescribed silane and a thermoplastic matrix material to subject them to pultrusion or compression molding.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**